



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510054298.5

[43] 公开日 2005 年 9 月 21 日

[11] 公开号 CN 1669909A

[22] 申请日 2005.3.18
[21] 申请号 200510054298.5
[30] 优先权
[32] 2004. 3. 19 [33] US [31] 10/804536
[71] 申请人 气体产品与化学公司
地址 美国宾夕法尼亚州
[72] 发明人 D·加格 S·纳塔拉
J·N·阿莫尔 J·M·雷帕斯基

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 范 赤 邹雪梅

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 改进含高级烃和甲烷的天然气的预重整和重整的方法

[57] 摘要

一种预重整含有高级烃和甲烷的天然气的方
法，其包括提供含有镍催化剂的反应器；向该反应
器提供水蒸气、氢气和含有高级烃和甲烷的天然
气；向原料中加入氧化剂，其中所述氧化剂以不足
以将全部高级烃部分氧化为一氧化碳和氢气的混合
物的量提供氧；使氧化剂与高级烃反应；形成气体
混合物，其含有甲烷、一氧化碳、二氧化碳、水蒸
气和氢气，并基本上不含高级烃和氧气。该气体混
合物可以被重整。实施所述方法的设备包括反应
器；含有水蒸气、氢气和含有高级烃和甲烷的天然
气的原料源；氧化剂源；连接天然气源、氧化剂源
和反应器的阀门和管道；和在反应器中的含镍催化
剂。

ISSN 1008-4274

1. 一种对原料进行预重整的方法，所述方法包括：
提供包含催化剂的反应器，其中该催化剂含有有效量的镍以催化预重整；
- 5 向该反应器提供原料，其中所述原料包含水蒸气、氢气和含有高级烃和甲烷的天然气；
 向所述原料中加入氧化剂，其中所述氧化剂以不足以将全部高级烃部分氧化为一氧化碳和氢气的混合物的量提供氧；和
 使该氧化剂与该原料中的高级烃反应以提供含有甲烷、一氧化碳、
10 二氧化碳、水蒸气和氢气的气体混合物，其中所述气体混合物基本不含高级烃和氧气，由此对该原料进行预重整。
2. 权利要求1的方法，其中的氧化剂是空气或氧气。
3. 权利要求1的方法，其中的氧化剂提供了比将全部高级烃部分氧化为一氧化碳和氢气的混合物所需量一半少的氧。
- 15 4. 权利要求1的方法，其中的氧化剂提供了比将全部高级烃部分氧化为一氧化碳和氢气的混合物所需量四分之一少的氧。
5. 权利要求1的方法，其中的反应器是重整器，所述预重整工艺在重整器的顶部进行。
6. 权利要求1的方法，其中的反应器是预重整器。
- 20 7. 权利要求6的方法，其中的反应器是绝热反应器。
8. 权利要求7的方法，其中的反应器在100-600psig的压力下运行，在向该反应器提供原料前，将该原料加热至300-600℃的温度。
9. 权利要求8的方法，其中的氧化剂提供了比将全部高级烃部分氧化为一氧化碳和氢气的混合物所需量一半少的氧。
- 25 10. 权利要求8的方法，其中的氧化剂提供了比将全部高级烃部分氧化为一氧化碳和氢气的混合物所需量四分之一少的氧。
11. 权利要求5的方法，其中的反应器在100-600psig的压力下运行，在向该反应器提供原料前，将该原料加热至400-650℃的温度。
12. 权利要求11的方法，其中的氧化剂提供了比将全部高级烃
30 部分氧化为一氧化碳和氢气的混合物所需量一半少的氧。
13. 权利要求11的方法，其中的氧化剂提供了比将全部高级烃部分氧化为一氧化碳和氢气的混合物所需量四分之一少的氧。

-
14. 权利要求1的方法，其中催化剂中镍的量至少为1wt%。
15. 权利要求1的方法，其中对该气体混合物进行重整。
16. 一种用于实施权利要求1的方法的设备，所述设备包括：
- 5 反应器；
- 包含水蒸气、氢气和含有高级烃和甲烷的天然气的原料源；
- 氧化剂源；
- 连接原料源、氧化剂源和反应器的阀门和管道；和
- 在反应器中的含镍催化剂。

改进含高级烃和甲烷的 天然气的预重整和重整的方法

5

技术领域

本发明涉及含高级烃和甲烷的天然气的预重整和重整。更具体而言，本发明涉及改进重整设备整体效率的方法，所述重整设备带有或不带有预重整器，该预重整器的原料流包含水蒸气、氢气和含有高级
10 烃和甲烷的天然气。

背景技术

水蒸气重整：

水蒸气-甲烷重整工艺常规地用于化工业中以从天然气制备纯氢气或包含氢气与一氧化碳的混合物的合成气。通常在高温和高压下实施该重整工艺以利于在镍催化剂的存在下水蒸气和甲烷之间的反应，
15 所述镍催化剂负载在氧化铝或其它适当的材料上。

近年来，进行了几种改进以提高水蒸气-甲烷重整工艺的整体工艺经济性。具体来讲，集中在从工艺中回收废热和研制耐结焦镍基催化剂上进行了研究。重整工艺中最显著的改进是引入预重整器，以（1）
20 将存在于天然气中的基本上全部高级烃转化为甲烷、一氧化碳和氢气的混合物，（2）将存在于天然气中的一部分甲烷转化为碳的氧化物和氢气。正常地集成到重整工艺中的预重整器可以提供多种益处，包括（1）通过转化存在于原料流中的大部分重烃降低主重整器催化剂上结焦的概率；（2）通过转化存在于原料流中的一部分甲烷降低主重整
25 器催化剂上的负载；（3）降低重整反应所需的水蒸气与天然气的比例，（4）在各种来源的天然气原料加工方面提供灵活性；（5）在将气体原料混合物引入主重整器之前，将其充分的预热至较高温度；和（6）提高重整催化剂和炉管的寿命。采用预重整器的多种益处是周知的。

预重整：

30 通常，预重整器操作条件的选择受到在催化剂上形成碳的可能性的限制，这损害了催化剂颗粒和催化活性，要针对预重整器自身的效率均衡考虑。对于给定的含高级烃和甲烷的天然气物料来说，必须在

特定的温度窗内工作以避免催化剂上结焦。众所周知的是，如果工作温度（1）高于上限会由于须状碳的形成使催化活性下降，（2）低于下限会由于在催化剂上形成胶状碳而使催化活性下降。因此，希望选择的工作温度既不要太高也不要太低，以避免由于结焦使预重整催化剂失活。从热效率的观点来看，还希望在预重整催化剂上不形成焦碳的情况下，在尽可能高的温度下运行预重整器。

适宜催化剂的研制最近成为预重整器技术的焦点。在预重整器中使用的催化剂的性质取决于气体原料混合物的组成，其包含水蒸气、氢气和含有高级烃和甲烷的天然气的混合物。更具体而言，只有在原料气体混合物中存在一定量的氢气的情况下，才能使用常用的镍基催化剂。众所周知的是，对于包括高级烃和甲烷的烃的转化，氧化形式的镍基催化剂是无活性的，因此必须用还原性气体如氢气将其还原或活化以转化高级烃和甲烷。另一方面，可以采用贵金属基催化剂来转化天然气中存在的大部分高级烃，无论混合的气体原料混合物中是否存在氢气。这是因为贵金属催化剂即使在不存在还原性气体如氢气时也是有活性的，因此不需要还原或活化。

上述操作条件和催化剂限定以及效率问题是天然气预重整和重整研究的中心问题。改进天然气预重整和重整的各种技术包括采用不同的温度和压力、镍和其它材料在催化剂中的不同百分比、催化剂的放置、不同的水蒸气与碳的比例，和与高温废物流进行热交换。参见例如美国专利 No. 3,988,425；4,104,201；4,417,905；4,631,182；4,824,658；4,919,844；5,264,202；5,773,589 和 5,932,141。然而，虽然做出了对天然气预重整和重整的这些改进的努力，重整工艺仍具有由于结焦、催化剂稳定性或一些其它因素造成的贵金属基或镍基预重整催化剂的快速失活问题。

部分氧化：

部分氧化是制备氢气和一氧化碳混合物的公知方法。虽然在水蒸气-甲烷重整和部分氧化工艺中所用的操作条件、原料气混合物的组成和催化剂是明显不同的，但出现了几个共同的趋势。对通过向原料流中加入水蒸气的天然气部分氧化工艺中降低高热的产生和结焦的可能性集中进行了研究。类似地，对采用氧气来改进水蒸气-甲烷重整工艺的整体效能的可能性进行了集中的研究。参见例如 EP 0936183（加

入 0.55 摩尔氧气/摩尔烃); EP 0982266 (向反应混合物中加入的水蒸气必须多于加入的氧气) 和 WO 99/48805 (加入含氧气的气体和任选的水蒸气, 其量为 0.55-0.90 摩尔氧气/摩尔烃)。

用二氧化碳重整甲烷:

- 5 用二氧化碳重整天然气或甲烷也能够产生氢气与一氧化碳的合成气或混合物。然而, 该工艺受到因结焦造成严重的催化剂失活的困扰。众所周知, 这一失活问题可以通过将部分氧化反应与重整反应相结合来克服。有几篇论文描述了将放热的部分氧化反应与重整反应相结合来提供热中性的方法以制备合成气。该工艺采用 0.25-0.6 摩尔氧气/摩尔甲烷和 700-800℃ 的温度。

天然气的氧-水蒸气重整:

- 还可以通过天然气的氧-水蒸气重整来制备合成气。在 750-850℃ 的温度, 向氧-水蒸气重整工艺中加入氧气的量为 0.10-0.50 摩尔氧气/摩尔天然气或甲烷。虽然加入氧气对水蒸气-甲烷重整工艺中甲烷的整体转化率和产物选择性的影响是周知的, 但是对于在大大低于 800℃ 的预重整温度下加入氧气使重烃进行选择性转化的信息却非如此。参见例如 Hegarty 等人的“Syngas production from Natural Gas Using ZrO₂-Supported Metals”, Catalysis Today, 42, 225-232(1998) 和 Choudhary 等人的“Simultaneous Steam and CO₂ Reforming of Methane to Syngas Over NiO/MgO/SA-5205 in Presence and Absence of Oxygen”, Applied Catalysis, 168, 33-46(1998)。

- 美国专利 6,335,474 公开了对含氧气的天然气预重整的方法。根据该专利, 用选自周期表中 VIII 族的贵金属催化剂对含有高级烃和氧气的烃原料进行催化预重整。要求权利保护的贵金属催化剂在将烃氧化为碳的氧化物和将高级烃转化为甲烷中是有活性的。虽然美国专利 6,335,474 教导了采用少量氧气来活化高级烃而无需将它们完全燃烧成二氧化碳和水, 或部分氧化成一氧化碳和氢气, 但该工艺存在几种不能运行的情况。例如, 该专利未提及非贵金属催化剂的应用。非贵金属催化剂如镍基催化剂在该专利描述的条件下是无效的, 因为不存在氢气。而且, 如果氢气存在则因为氧气与氢气在贵金属催化剂存在下的优先反应, 该专利的方法不会奏效。

因此, 希望提供一种改进重整设备整体效率的方法, 所述重整设

备带有或不带有预重整器，其具有的原料流包含氢气、水蒸气和含有高级烃和甲烷的天然气，其中所述方法基本上不会受到上述其它方法缺陷的困扰。

本文引用的所有参考文献均以全文引入作为参考。

5 发明内容

本发明提供了对原料进行预重整的方法，所述方法包括：提供包含催化剂的反应器，其中的催化剂含有有效量的镍以催化预重整；将所述原料引入反应器，其中所述原料包含水蒸气、氢气和含有高级烃和甲烷的天然气；向所述原料中加入氧化剂，其中所述氧化剂以不足以将全部高级烃部分氧化为一氧化碳和氢气的混合物的量提供氧；使氧化剂与原料中的高级烃反应以提供含有甲烷、一氧化碳、二氧化碳、水蒸气和氢气的气体混合物，其中所述气体混合物基本不含高级烃和氧气，由此对原料进行预重整。

还提供了经改装用来实施前述方法的设备，所述设备包含：反应器，包含水蒸气、氢气和含有高级烃和甲烷的天然气的原料源；氧化剂源；连接原料源、氧化剂源和反应器的阀门和管道；和在反应器中的含镍催化剂。

具体实施方式

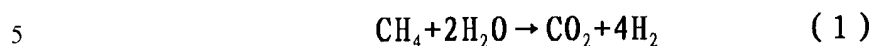
本发明涉及在镍催化剂存在下采用水蒸气、氢气和氧化剂对含高级烃和甲烷的天然气的预重整。特别地，本发明涉及向包含水蒸气、氢气和含有高级烃和甲烷的天然气的原料流中加入少量氧化剂如空气或氧气。本文中所用的术语“天然气”指的是含有高级烃和甲烷的气流。本文中所用的术语“高级烃”指的是比甲烷重的烃，如乙烷、丙烷、丁烷等。

氧化剂的加入为带有预重整器的天然气重整设备提供了多个改进机会。这些改进机会包括：(1) 在预重整器中用较廉价的常规低镍含量催化剂替换昂贵的高镍含量预重整催化剂，(2) 延长预重整催化剂的寿命，(3) 在预重整器中转化原料天然气流中存在的大部分高级烃和部分甲烷，(4) 提高预重整操作温度，(5) 降低主重整器的负载并随之延长重整炉管和重整催化剂的寿命，和(6) 提高重整器的产量。

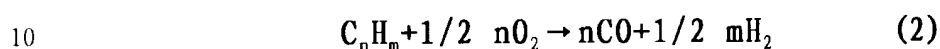
氧化剂的加入还为不带有预重整器的重整设备提供了改进机会。这些改进机会包括：(1) 在重整器的顶部更高效率地转化原料天然气

流中存在的高级烃，(2) 延长重整催化剂的寿命，(3) 降低重整催化剂因结焦而失活的概率，和(4) 提高重整器的产量。

烃的重整，特别是天然气重整制备氢气是现有技术中所周知的。重整反应通常由以下方程来表征：

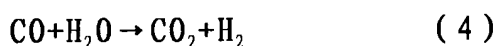
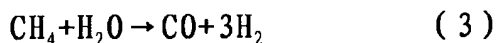


当重整含有高级烃和甲烷的天然气时，第一步是高级烃 (C_nH_m ，其中 $n>1$) 的反应。通常，在重整反应前，在催化剂存在下将高级烃转化成甲烷和碳的氧化物，或者也是在催化剂存在下通过与氧气反应部分氧化形成一氧化碳和氢气。部分氧化反应通常由以下方程来表征：



对于所有高级烃 ($n>1$)，该反应可以认为是不可逆的，而且只要存在充分的催化剂活性，全部高级烃可以被完全转化。

通常，将含有高级烃和甲烷的天然气转化为中间体流，其包含氢气、一氧化碳、二氧化碳、水、甲烷和一小部分未反应高级烃的混合物。随后，在重整器中重整该中间体流并在转移反应器中进一步处理以制备终产物，其主要包含氢气和二氧化碳以及残留的杂质。这些反应由以下方程来表征：



20 通常，首先在脱硫单元中对进入预重整器的含高级烃和甲烷的天然气进行预处理以除去硫，已知硫会使贵金属基和镍基预重整器催化剂中毒。为了从天然气中充分地除去硫，使原料流与至多 5% 的氢气混合，将脱硫催化剂保持在还原和有活性的状态并使天然气加氢脱硫。在一些情况下，向原料流中加入氢气的量可以大于 5%。从重整设备的

25 氢气回收与提纯步骤回收与原料流混合的氢气。结果，进入预重整器的原料流在含有高级烃和甲烷的天然气之外还含有氢气。因此，预重整工艺在氢气存在下是可操作的，这一点是重要的。本发明加入氧化剂为常规的预重整和重整工艺带来很多益处，同时镍催化剂的使用使本发明的预重整工艺在原料流中存在氢气的条件下可以操作。

30 本发明的预重整反应可以在带有预重整器的设备的预重整反应器中或不带有预重整器的设备的重整反应器中进行。用于本发明中的预重整反应器可以与天然气预重整的常用设备相似。该预重整反应器优

选在 100-600psig 的压力和 300-600℃的原料气体入口温度下以绝热方式工作。如果不能获得预重整反应器，则本发明的预重整反应可以在常规重整反应器的顶部进行。本发明的重整反应器优选在 100-600psig 的压力和在 400-650℃的原料气体入口温度下工作。用于本
5 发明预重整工艺中的优选水蒸气与碳的比例可以为约 1.5-约 3。镍催化剂中存在的镍的量可以有效地催化预重整和/或重整反应。一般可商购得到含约 25-80wt%镍的预重整镍催化剂。一般可商购得到含约 10-25wt%镍的重整镍催化剂。然而，如果在将天然气中存在的高级烃和一部分甲烷转化为碳的氧化物、甲烷和氢气中镍催化剂是有活性的，则含有任意重量百分比镍的催化剂都是可以使用的。含有 1-25wt%
10 镍的镍催化剂特别适合于本发明的预重整工艺。更具体而言，对于本发明的预重整工艺，含 5-25wt%镍的镍催化剂是最优选的。可以将镍催化剂负载到氧化铝、铝酸钙或任何其它的适当载体上。还可以用碱来促进以防止碳的沉积。

15 本发明预重整工艺的原料包含水蒸气、氢气和含有高级烃和甲烷的天然气。在本发明中预重整和重整的天然气可以近似于市场上商购得到的。在脱硫单元中进行预处理以除去硫，已知硫可以使贵金属和镍基催化剂中毒。其可以含有高级烃（比甲烷重）形式的杂质，如乙烷、丙烷、丁烷等。一般，天然气中甲烷的浓度可以为约 85%-约 99%。
20 高级烃的总浓度一般为低于约 1%-约 15%。乙烷在天然气中的浓度一般为约 0.1%-约 10%。类似地，丙烷的浓度一般为约 0.1%-5%，丁烷的浓度为约 0.1%-约 2%。

氢气通常存在于来自脱硫步骤的原料流中，而且为使镍催化剂保持在还原和活性状态，氢气是必要的。对于高级烃以及甲烷的转化来说，氧化形式的镍催化剂是无活性的。必须用还原性气体如氢气来还原或活化催化剂以转化高级烃和甲烷。因此，在原料气体混合物中必须存在一定量的氢气使镍基催化剂用于本发明的预重整工艺。向本发
25 明预重整工艺的原料流中加入氧化剂，优选氧气或空气。可以将原料流预热至 300-600℃的温度并在带有预重整器的设备的预重整器中进行预重整。可以将其预热至 400-650℃的温度并在不带有预重整器的设备的重整器顶部进行预重整。
30

通过向原料流中加入少量氧化剂来活化原料流中存在的高级烃和

将其转化为碳的氧化物、氢气和甲烷，可以大大地改进预重整反应和延长预重整或重整催化剂的寿命。这是因为镍催化剂不会促进氢气和氧气之间的快速反应，并处于可以转化高级烃的还原和活性形式。氧化剂优选是空气或氧气，向原料流中加入的氧化剂量取决于原料流中5 存在的高级烃的性质和量。更具体而言，向原料流中加入的氧化剂的量提供了比将全部高级烃部分氧化成一氧化碳和氢气的混合物所需的氧气少的氧。提供的氧量优选少于部分氧化全部高级烃所需量的一半。提供的氧量更优选少于部分氧化全部高级烃所需量的四分之一。

加入的氧化剂中存在的氧气在镍催化剂的存在下选择性地与天然10 气中存在的高级烃反应。该反应形成了烃基自由基并有利于利用水蒸气对高级烃和一部分甲烷的转化。得到的物料流含有甲烷、一氧化碳、二氧化碳、水蒸气和氢气的混合物。得到的物料流基本不含高级烃和氧气。对于该工艺的目的而言，术语“基本不含”意味着该物料流含有不超过约 0.001%的氧气，更优选不超过约 0.0005 重量%的氧气。还15 意味着该物料流含有不超过约 0.15 重量%的高级烃，更优选不超过约 0.05 重量%的高级烃。如果在预重整器中进行预重整反应，则回收得到的物料流，并在重整器中进一步重整以制备富含氢气和一氧化碳的物料流。商购的高含镍量催化剂可以用于在加入的氧化剂存在下的预重整反应。优选地，可以将低含镍量的商业重整催化剂用于在加入的20 氧化剂存在下的预重整反应以改进整体的工艺经济性。在重整器的原料流中基本不含高级烃将降低重整器的负载，并因此延长重整炉管和重整催化剂的寿命，并提高重整器的产量。

如果不带有预重整器的重整器中进行预重整反应，则该重整反应器包含用来接受原料的上部，所述原料包含水蒸气、氢气、加入的25 氧化剂和含有高级烃和甲烷的天然气。该重整反应器的上部和下部分填充了常规的低含镍量镍催化剂。本发明中描述的预重整工艺更高效率地在反应器的上部转化了原料流中存在的高级烃。得到的产物流保留在反应器内，并进一步被重整以制备富含氢气和一氧化碳的物料流。

所采取的实施例本发明方法的设备包含反应器、催化剂和原料入口。30 如果该反应器是预重整器，则该反应器还含有一个用于所得物料流的出口。如果该反应器是重整器，则形成的物料流保留在反应器内，并在重整器的下部进行重整。

实施例

参考以下的对比例更详细地说明本发明，其说明通过本发明解决的问题，但应理解本发明不受其限制。

5 对比例 1:

在微型反应器中，在镍催化剂存在下，利用水蒸气对纯甲烷形式天然气进行重整，所述镍催化剂常用于重整天然气。该催化剂是含有约 24%氧化镍形式的镍的商购重整催化剂。用碱性材料进行促进。将该催化剂研磨成约 0.35mm 的颗粒，用近似尺寸的惰性氧化铝颗粒进行稀释，并装填到微型反应器中。向反应器中装填的镍催化剂的量为约 0.04 克。在装填到微型反应器中之前，镍催化剂没有被还原。将微型反应器放在三区电热炉中，以在该反应器中保持基本等温分布。在以 2000sccm 的流速流入惰性氮气的条件下将反应器加热至约 650℃ 的操作温度。在达到 650℃ 后，将惰性氮气的流速保持 2 小时以稳定该温度。启动 1000sccm 纯甲烷和 3000sccm 水蒸气的流速并中止氮气的流速以启动天然气重整。即使在反应器运行几个小时之后，仍未观察到明显的天然气转化。本实施例表明对于天然气重整或预重整而言，氧化形式的镍基重整催化剂（或在水蒸气-甲烷重整反应前未被还原的）是无活性的。

20 对比例 2:

采用相同量的催化剂、气体流速和操作程序重复对比例 1 中描述的重整反应，除了采用 700℃ 的温度来代替 650℃。又一次，即使在反应器运行几个小时之后，仍未观察到明显的天然气转化。本实施例表明对于天然气重整或预重整而言，氧化形式的镍基重整催化剂（或在水蒸气-甲烷重整反应前未被还原的）是无活性的。

对比例 3:

采用相同量的催化剂、气体流速和操作程序重复对比例 1 中描述的重整反应。将 1000sccm 纯甲烷和 3000sccm 水蒸气的流速保持几个小时，但天然气仍未明显转化。在将 1000sccm 纯甲烷和 3000sccm 水蒸气流速保持接近 50 个小时的连续运行之后，经由反应器启动 50sccm 的氢气流速。在启动氢气流速后，立即观察到天然气开始反应。在启动氢气的 8-10 个小时之内，甲烷转化率达到约 7% 的稳定态值。本实

施例表明为使镍基重整催化剂对天然气重整或预重整具有活性，需要在反应混合物中存在少量的氢气。

对比例 4:

采用略有不同的方法重复对比例 1 中描述的重整反应。在 1000sccm 氮气和 1000sccm 氢气的混合物条件下将反应器加热至 650℃的操作温度。在达到 650℃后，将氮气和氢气混合物的流速保持 2 小时以还原催化剂。启动 1000sccm 纯甲烷和 3000sccm 水蒸气的流速，中止氮气的流速。同时将氢气流速从 1000sccm 降至 300sccm。在水蒸气和天然气之间立即发生了反应。开始时天然气的转化率非常高，但几个小时后达到 7%的稳定态值。本实施例表明需要将镍基重整催化剂还原，以使其对天然气的重整或预重整具有活性。

对比例 5:

在微型反应器中，在镍催化剂存在下，利用水蒸气对纯甲烷形式天然气进行重整，所述镍催化剂常用于重整天然气。该催化剂是含有约 24%氧化镍形式的镍的商购重整催化剂。用碱性材料进行促进。将催化剂研磨成约 0.35mm 的颗粒，用近似尺寸的惰性氧化铝颗粒进行稀释，并装填到微型反应器中。向反应器中装填的镍催化剂的量为约 0.64 克。在装填到微型反应器中之前，镍催化剂没有被还原。将微型反应器放在三区电热炉中，在该反应器中保持基本等温分布。在 1000sccm 氮气和 1000sccm 氢气的混合物条件下将反应器加热至约 525℃的操作温度。在达到 525℃后，将氮气和氢气混合物的流速保持 2 小时以还原催化剂。启动 1000sccm 纯甲烷和 3000sccm 水蒸气的流速，中止氮气的流速。同时将氢气流速从 1000sccm 降至 50sccm。在水蒸气和天然气之间立即发生了反应。开始时天然气的转化率非常高，但几个小时后达到约 9%的稳定态值。本实施例表明需要将镍基重整催化剂还原，而且在反应混合物中需要存在少量氢气，以使其对天然气的重整或预重整具有活性。

对比例 6:

在微型反应器中，在镍催化剂存在下，利用水蒸气对纯甲烷形式天然气进行重整，所述镍催化剂常用于重整天然气。该催化剂是含有约 24%氧化镍形式的镍的商购重整催化剂。用碱性材料进行促进。将催化剂研磨成约 0.35mm 的颗粒，用近似尺寸的惰性氧化铝颗粒进行

稀释，并装填到微型反应器中。向反应器中装填的镍催化剂的量为约 0.64 克。在装填到微型反应器中之前，镍催化剂没有被还原。将微型反应器放在三区电热炉中，在该反应器中保持基本等温分布。在 2000sccm 的惰性氮气流速下将反应器加热至约 525℃的操作温度。在 5 达到 525℃后，将氮气的流速保持 2 小时以稳定该温度。启动 1000sccm 纯甲烷和 3000sccm 水蒸气的流速，中止氮气的流速以启动天然气重整。即使在反应器运行几个小时之后，仍未观察到明显的天然气转化。本实施例清楚地表明对于天然气预重整而言，氧化形式的镍基重整催化剂（或在水蒸气-甲烷重整反应前未被还原的）是无活性的。

10 对比例 7:

采用略有不同的方法重复对比例 6 中描述的重整反应。在 1000sccm 氮气和 1000sccm 氢气的混合物条件下将反应器加热至约 525℃的操作温度。在达到 525℃后，将氮气和氢气混合物的流速保持 2 小时以还原催化剂。启动 1000sccm 甲烷和 3000sccm 水蒸气的流速，中止氮气的 15 流速。同时将氢气流速从 1000sccm 降至 50sccm。在水蒸气和天然气之间立即发生了反应。开始时天然气的转化率非常高，但几个小时后达到约 10%的稳定态值。本实施例清楚地表明需要将镍基重整催化剂还原，而且在反应混合物中需要存在少量氢气，以使其对天然气的预重整具有活性。

20 虽然详细地参考具体实施例描述了本发明，但对于本领域技术人员而言，在不背离本发明精神和范围的条件下可以进行各种变化和改动，这是显而易见的。